

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7620043号
(P7620043)

(45)発行日 令和7年1月22日(2025.1.22)

(24)登録日 令和7年1月14日(2025.1.14)

(51)国際特許分類		F I	
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 0 1
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 1 2
B 3 2 B	27/30 (2006.01)	G 0 3 F	7/027 5 0 2
C 0 8 F	257/02 (2006.01)	B 3 2 B	27/30 A
C 0 8 F	2/44 (2006.01)	C 0 8 F	257/02

請求項の数 7 (全31頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2023-57752(P2023-57752)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	令和5年3月31日(2023.3.31)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(65)公開番号	特開2023-153082(P2023-153082 A)	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(43)公開日	令和5年10月17日(2023.10.17)	(74)代理人	100108903 弁理士 中村 和広
審査請求日	令和5年3月31日(2023.3.31)	(74)代理人	100142387 弁理士 齋藤 都子
(31)優先権主張番号	特願2022-61300(P2022-61300)	(74)代理人	100135895 弁理士 三間 俊介
(32)優先日	令和4年3月31日(2022.3.31)	(72)発明者	古谷 創 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、及び感光性エレメント

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の成分：

- (A) アルカリ可溶性高分子、
- (B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び
- (C) 光重合開始剤、

を含む感光性樹脂組成物であって、

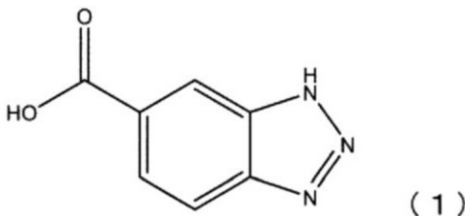
前記感光性樹脂組成物は、以下の成分：

- (D) (d1) トリアゾール骨格を有する化合物と、(d2) 炭素数が9以上の長鎖アルキルアミンと、の混合物、

を更に含み、

前記(d1) トリアゾール骨格を有する化合物は、下記式(1)：

【化1】



で表されるカルボキシベンゾトリアゾールを含み、

前記(C)成分が、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物を含み、

そして、

上記(A)成分が、その構成単位のモノマー成分として、

(a) ヒドロキシ基を有する化合物、及び

(b) スチレン

を有し、

前記(A)成分において、前記(b)成分の比率が30質量%以上であり、かつ

前記(A)成分の重量平均分子量が50000未満である、感光性樹脂組成物。

【請求項2】

前記(A)成分において、前記(a)ヒドロキシ基を有する化合物が2-ヒドロキシエチルメタクリレートである、請求項1に記載の感光性樹脂組成物

【請求項3】

前記(A)成分において、前記(b)スチレンを有するモノマー成分の比率が40質量%以上である、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

支持フィルムと、上記支持フィルム上に形成された、感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂層と、を備える感光性エレメントであって、

前記感光性樹脂組成物が、以下の成分：

(A) アルカリ可溶性高分子、

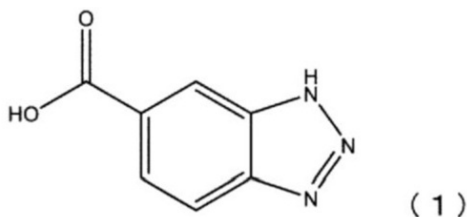
(B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、

(C) 光重合開始剤、及び

(D) (d1) トリアゾール骨格を有する化合物と、(d2) 炭素数が9以上の長鎖アルキルアミンと、の混合物、を含み、

前記(d1) トリアゾール骨格を有する化合物は、下記式(1)：

【化2】



で表されるカルボキシベンゾトリアゾールを含み、

前記(C)成分が、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物を含み、

前記(A)成分が、その構成単位のモノマー成分として、

(a) ヒドロキシ基を有する化合物、及び

(b) スチレン

を有し、

前記(A)成分において、前記(b)成分の比率が30質量%以上であり、かつ

前記(A)成分の重量平均分子量が50000未満である、感光性エレメント。

【請求項5】

前記(A)成分において、前記(a)ヒドロキシ基を有する化合物が2-ヒドロキシエチルメタクリレートである、請求項4に記載の感光性エレメント。

【請求項6】

前記(A)成分において、前記(b)スチレンを有するモノマー成分の比率が40質量%以上である、請求項4又は5に記載の感光性エレメント。

【請求項7】

前記支持フィルムと、前記感光性樹脂層と、保護フィルムと、の積層体である、請求項4又は5に記載の感光性エレメント。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、及び感光性エレメントに関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板は、一般的にはフォトリソグラフィプロセスを用いて製造される。フォトリソグラフィとは、以下の工程によって、基板上に所望の配線パターンを形成する方法である。すなわち、まず、基板上に感光性樹脂組成物から成る層を形成し、該塗膜にパターン露光及び現像してレジストパターンを形成する。次いで、エッチング又はめっき処理により導体パターンを形成する。その後、基板上のレジストパターンを除去することによって、基板上に所望の配線パターンを形成する。

10

【0003】

近年、電子機器の小型化・高密度化に伴い、配線基板にも従来よりも微細な配線の形成が求められている。このような要求を達成する配線板の製造方法として、MSAP (Modified Semi Additive Process) 及びSAP (Semi Additive Process) が注目されている。これらの方法において微細な配線を形成するためには、例えば、密着性・解像性がともに優れる硬化膜を用いて、ライン幅が12 µm以下のレジストパターンを形成することが必要とされている。

【0004】

ここで、密着性・解像性等に優れた硬化膜を得ることが可能な感光性樹脂組成物を提供することを目的とし、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート単位を有するアルカリ可溶性高分子を含む、感光性樹脂組成物が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

20

【0005】

また、レジストパターン形成後の基板の変色を防止すること、及び感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させること等を目的として、ベンゾトリアゾール化合物を使用することが知られている(例えば、特許文献2～5参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開第2014/125884号

【文献】特開2013-246387号公報

【文献】特開2016-139154号公報

【文献】特開2020-076945号公報

【文献】特開2009-180795号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の感光性樹脂組成物は、時間が経過すると組成物のゲル化が進行するため、塗布ができなくなるといった問題が発生することがある。このようなゲル化は、感光性エレメントの製造効率に悪影響を及ぼす。加えて、特許文献2～5においても、感光性樹脂組成物のゲル化については未検討であった。

40

更に、特許文献1～5は、レジストパターンの解像性の向上を図る観点、及びレジストパターンの基板(例えば、銅基板)に対する密着性の向上を図る観点でも検討の余地があった。

【0008】

本発明は、上記実情に鑑みて提案されたものである。すなわち、本発明の目的は、密着性・解像性が良好なレジストパターンを実現可能であり、かつ、長期保管後であってもゲル化を抑制できる感光性樹脂組成物を提供すること、及び、かかる感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性エレメントを提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一態様は、以下のとおりである。

[1]

以下の成分：

- (A) アルカリ可溶性高分子、
- (B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び
- (C) 光重合開始剤、

を含む感光性樹脂組成物であって、

前記感光性樹脂組成物は、以下の成分：

- (D) (d 1) トリアゾール骨格と、(d 2) 長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格と、を有する成分、

を更に含み、そして、

上記(A)成分が、その構成単位のモノマー成分として、

- (a) ヒドロキシ基を有する化合物、及び
- (b) スチレン

を有する、感光性樹脂組成物。

[2]

前記(A)成分において、前記(a)ヒドロキシ基を有する化合物が2 - ヒドロキシエチルメタクリレートである、項目1に記載の感光性樹脂組成物

[3]

前記(A)成分において、前記(b)スチレンを有するモノマー成分の比率が40質量%以上である、項目1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

[4]

前記(A)成分の重量平均分子量が50000未満である、項目1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[5]

前記(D)成分が、(d 1) トリアゾール骨格と、(d 2) 長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格とを1つの分子内に有する化合物である、項目1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[6]

前記(D)成分が、(d 1) トリアゾール骨格を有する化合物と、(d 2) 長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格を有する化合物と、の混合物である、項目1～5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[7]

前記(d 2) 長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格が、炭素数が16以上のアルキルアミン又はアルキルアルキレンジアミンである、項目1～6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[8]

前記(D)成分がカルボキシル基を有する、項目1～7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[9]

前記(d 1) トリアゾール骨格がカルボキシベンゾトリアゾール構造を有する、項目1～8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[10]

前記(C)成分が、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物を含む、項目1～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[11]

支持フィルムと、上記支持フィルム上に形成された、感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂層と、を備える感光性エレメントであって、

10

20

30

40

50

前記感光性樹脂組成物が、以下の成分：

- (A) アルカリ可溶性高分子、
- (B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、
- (C) 光重合開始剤、及び
- (D) (d1) トリアゾール骨格と、(d2) 長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格と、を有する成分、を含み、

前記(A)成分が、その構成単位のモノマー成分として、

- (a) ヒドロキシ基を有する化合物、及び
- (b) スチレン

を有する、感光性エレメント。

10

[1 2]

前記(A)成分において、前記(a)ヒドロキシ基を有する化合物が2-ヒドロキシエチルメタクリレートである、項目11に記載の感光性エレメント。

[1 3]

前記(A)成分において、前記(b)スチレンを有するモノマー成分の比率が40質量%以上である、項目11又は12に記載の感光性エレメント。

[1 4]

前記(A)成分の重量平均分子量が50000未満である、項目11～13のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

[1 5]

20

前記(D)成分が、(d1)トリアゾール骨格と、(d2)長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格とを1つの分子内に有する化合物である、項目11～14のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

[1 6]

前記(D)成分が、(d1)トリアゾール骨格を有する化合物と、(d2)長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格を有する化合物と、の混合物である、項目11～15のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

[1 7]

前記(d2)長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格が、炭素数が16以上のアルキルアミン又はアルキルアルキレンジアミンである、項目11～16のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

30

[1 8]

前記(D)成分がカルボキシル基を有する、項目11～17のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

[1 9]

前記(d1)トリアゾール骨格がカルボキシベンゾトリアゾール構造を有する、項目11～18のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

[2 0]

前記(C)成分が、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物を含む、項目11～19のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

40

[2 1]

前記支持フィルムと、前記感光性樹脂層と、保護フィルムと、の積層体である、項目11～20のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、密着性・解像性が良好なレジストパターンを実現可能であり、かつ、長期保管後であってもゲル化を抑制できる感光性樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、かかる感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性エレメントを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 1 】

以下、本発明の例示の実施の形態（以下、「本実施形態」と略記する。）について説明する。本発明は、本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。本明細書において、各数値範囲の上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本明細書において、「～」を用いて示されている数値範囲は、上限及び下限の数値を含む。

【 0 0 1 2 】

〔感光性エレメント〕

本実施形態の感光性エレメントは、支持フィルムと、支持フィルム上に形成された、感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂層と、を備える。 10

そして、感光性樹脂組成物が、以下の成分：

(A) アルカリ可溶性高分子、

(B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、

(C) 光重合開始剤、及び

(D) (d1) トリアゾール骨格と、(d2) 長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格と、を有する成分、

を含み、

上記(A)成分が、その構成単位のモノマー成分として、

(a) ヒドロキシ基を有する化合物、及び 20

(b) スチレン

を有する。

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、

下記のコモノマー成分：

(a) ヒドロキシ基を有する化合物

(b) スチレン

に由来する構成単位を有する(A)成分と、(B)～(D)成分とを組み合わせることで、密着性・解像性が良好で、かつ、感光性樹脂組成物のゲル化を引き起こしにくいことを見出した。検討の結果、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのような親水的な繰返し単位を有する(A)成分の場合、その(A)成分の合成過程、及び感光性樹脂組成物の調製過程で金属不純物を含有しやすく、ゆえに、溶液状態で架橋反応が進行するなかでゲル化しやすい傾向があると考えられる。すなわち、本実施形態によれば、密着性・解像性が良好で、かつ、ゲル化を抑制できる感光性樹脂組成物を提供でき、そして、かかる感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメントを提供できる。 30

【 0 0 1 4 】

<支持フィルム>

本実施形態の支持フィルムは、感光性樹脂層を支持するための層又はフィルムであること、また、活性光線を透過させる透明な基材フィルムであることが好ましい。

【 0 0 1 5 】 40

透明な基材フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂からなるフィルムが挙げられる。通常は適度な可とう性及び強度を有するポリエチレンテレフタレート(PET)が好ましく用いられる。

これらの中でも、内部異物が少ない高品位フィルムを用いることが好ましい。具体的には、高品位フィルムとして、Ti系触媒を用いて合成されたPETフィルム、滑剤の直径が小さく含有量の少ないPETフィルム、フィルムの片面のみ滑剤を含有するPETフィルム、薄膜PETフィルム、少なくとも片面に平滑化処理が施されたPETフィルム、少なくとも片面にプラズマ処理等の粗化処理が施されたPETフィルム等を用いることがより好ましい。

これにより、露光する光を、内部異物によって遮断されずに感光性樹脂層に照射するこ 50

とができ、その結果、感光性エレメントの解像性を向上することができる。

【0016】

支持フィルムの膜厚は、5～25 μmが好ましく、6～20 μmがより好ましい。支持フィルムの膜厚は薄いほど内部異物の個数が少なくなり、ゆえに解像性の低下を防止し易いが、膜厚が5 μm未満になると、塗工・巻き取りの製造工程における、張力による巻き取り方向への伸び変形、及び微小な傷による破れを生じ易く、また、フィルムの強度が不足しラミネート時にシワを生じ易い。

【0017】

支持フィルムの少なくとも片面に、カレンダー装置等を用いた平滑化処理が施されてよい。これにより、支持フィルムの片面、特に感光性樹脂層と接触する側の面の表面粗さを小さくして、本発明の効果をより優れたものとすることができる。

10

【0018】

支持フィルムのヘーズは、感光性樹脂層へ照射される光線の平行度が向上し、これにより感光性エレメントの露光現像後に高い解像性を得易くなる観点から、好ましくは0.01%～1.5%、より好ましくは0.01%～1.2%、更に好ましくは0.01～0.95%である。

【0019】

<感光性樹脂層、及び感光性樹脂組成物>

感光性樹脂層は、支持フィルム上に積層される。

本実施形態の感光性樹脂層は、本実施形態の感光性樹脂組成物を含む。

20

本実施形態の感光性樹脂組成物は、以下の成分：

- (A) アルカリ可溶性高分子、
 - (B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び
 - (C) 光重合開始剤、
- を含む。

かかる感光性樹脂組成物は、以下の成分：

(D) (d1) トリアゾール骨格と、(d2) 長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格と、を有する成分、

を更に含み、そして、

上記(A)成分が、その構成単位のモノマー成分として、

30

- (a) ヒドロキシ基を有する化合物、及び
- (b) スチレン

を有する。

【0020】

(A)成分：アルカリ可溶性高分子

本実施形態では、上記のとおり、(A)成分が、(a)ヒドロキシ基を有する化合物、及び(b)スチレンに由来する構成単位を有する。

本実施形態において、複数の(A)成分が併用されてよく、この場合、複数併用される(A)成分の少なくとも一つが、(a)ヒドロキシ基を有する化合物、及び(b)スチレンに由来する構成単位を有する。かかる化合物に由来する構成単位を有することで、感光性樹脂層の現像性を制御し易くなり、ゆえに、密着性・解像性等に優れたレジストパターンを得ることが可能になる。

40

【0021】

上記(a)ヒドロキシ基を有する化合物は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートであることが好ましい。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、であることが好ましく、2-ヒドロキシエチルメタクリレートであることが更に好ましい。これによれば、入手が容易であり、それでいて、現像性を制御し易く、密着性・解像性に優れたレジストパターンを得ることができる。

(A)成分における(a)成分の含有割合は、1.0～50質量%が好ましく、1.0～

50

30質量%がより好ましく、1.0~14質量%が更に好ましく、1.0~5.0質量%が最も好ましい。

【0022】

上記(b)スチレンの共重合割合は、全単量体成分の合計質量を基準として、10質量%以上であることが、密着性、及び解像性が優れる観点から好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上が更に好ましく、50質量%以上が更に好ましい。該共重合割合を90質量%以下にすることは、現像性、及び解像性が優れる観点から好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましい。

【0023】

上記(A)成分は更に、後述する第一の単量体の少なくとも1種からなる繰り返し単位を有することが好ましく、第一の単量体の少なくとも1種と、後述する第二の単量体の少なくとも1種からなる繰り返し単位と、を有することがより好ましい。

10

【0024】

第一の単量体は、分子中にカルボキシル基を有する単量体である。第一の単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、4-ビニル安息香酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステル等が挙げられる。これらの中でも、密着性や解像性が優れる観点から、(メタ)アクリル酸が好ましく、メタクリル酸がより好ましい。

なお、本明細書において「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味し、「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基を意味し、かつ「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味する。

20

【0025】

第一の単量体の共重合割合は、全単量体成分の合計質量を基準として、10~50質量%であることが好ましい。該共重合割合を10質量%以上にする場合は、密着性、及び解像性が優れる観点から好ましく、15質量%以上がより好ましく、18質量%以上が更に好ましく、21質量%以上が更に好ましく、23質量%以上が特に好ましく、24質量%以上が最も好ましい。該共重合割合を50質量%以下にすることは、密着性や解像性が優れる観点から好ましく、35質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましく、29質量%以下が更に好ましく、27質量%以下が特に好ましく、26質量%以下が最も好ましい。

30

第一の単量体として2種以上を重合して用いる場合は、それぞれの共重合割合の合計が上記範囲に入っていることが好ましい。

【0026】

第二の単量体は、スチレンを除き、非酸性であり、かつ分子中に重合性不飽和基を少なくとも1個有する単量体である。第二の単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ペンタメチルピペリジル(メタ)アクリレート、テトラメチルピペリジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、等の(メタ)アクリレート類；メ

40

50

チルスチレン、ビニルトルエン、tert-ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、スチレンダイマー、及びスチレントリマー等のスチレン誘導體類；酢酸ビニル等のビニルアルコールのエステル類；並びに（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

【0027】

第二の単量体としては、芳香族構造を有する化合物を含むことが好ましい。芳香族構造を有する単量体とスチレンを足した共重合割合は、全単量体成分の合計質量を基準として、10～90質量%が好ましい。該共重合割合を10質量%以上にするとは、密着性、及び解像性が優れる観点から好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上が更に好ましく、50質量%以上が更により好ましく、60質量%以上が特に好ましい。該共重合割合を90質量%以下にするとは、現像性が優れる観点から好ましく、80質量%以下がより好ましい。

10

第二の単量体として2種以上を重合して用いる場合は、それぞれの共重合割合の合計が上記範囲に入っていることが好ましい。

【0028】

芳香族構造を有する化合物はベンジル（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。ベンジル（メタ）アクリレートの割合は、全単量体成分の合計質量を基準として、1～60質量%が好ましく、1～30質量%であることが更に好ましく、1～20質量%が特に好ましい。

【0029】

（A）成分の重量平均分子量Mwは、10,000～60,000であることが好ましい。重量平均分子量Mwを60,000以下にするとは、レジストパターンの柔軟性と解像性を両立する観点から好ましく、同様の観点から55,000以下にするのがより好ましく、50,000未満にするのが更に好ましい。

20

同様の観点から、重量平均分子量Mwを10,000以上にすることが好ましく、14,000以上にすることがより好ましく、25,000以上にすることが更に好ましい。

【0030】

（A）成分の多分散度は、1.0～6.0であることが好ましく、1.0～5.0であることがより好ましく、1.0～4.0であることが更に好ましく、1.0～3.0であることが特に好ましい。

【0031】

複数の（A）成分を併用する場合、複数の（A）成分における単量体の含有量、分子量、多分散度は、含有比を重みとした、加重平均値が上記の範囲に収まるように選ばれることが好ましい。

30

【0032】

（A）成分の合成は、上記で説明された単数又は複数の単量体を、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロパノール等の溶媒で希釈した溶液に、過酸化ベンゾイル、アゾイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を適量添加し、加熱攪拌することにより行われることが好ましい。混合物の一部を反応液に滴下しながら合成を行う場合もある。反応終了後、更に溶媒を加えて、所望の濃度に調整する場合もある。合成手段としては、溶液重合以外に、リビングラジカル重合、塊状重合、懸濁重合、又は乳化重合を用いてもよい。

40

【0033】

（A）成分の、感光性樹脂組成物の全固形分質量に対する割合は、10質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよく、25質量%以上であってもよく、30質量%以上であってもよく、35質量%以上であってもよく、40質量%以上であってもよく、45質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、55質量%以上であってもよく、60質量%以上であってもよい。また、90質量%以下であってもよく、80質量%以下であってもよく、70質量%以下であってもよく、60質量%以下であってもよく、50質量%以下であってもよい。

【0034】

感光性樹脂組成物に対する（A）アルカリ可溶性高分子の割合を90質量%以下にする

50

ことは、現像時間を制御する観点から好ましい。他方、感光性樹脂組成物に対する(A)アルカリ可溶性高分子の割合を10質量%以上にするのは、耐エッジフューズ性を向上させる観点、つまり、フィルム端面から感光性樹脂層の染み出しを抑制する観点から好ましい。

【0035】

(B)成分：エチレン性不飽和結合を有する化合物

本実施形態において、(B)成分は、(メタ)アクリロイル基を含むことが好ましく、2官能以上の、エチレン性不飽和結合を有する化合物を含むことが更に好ましい。「2官能以上の、エチレン性不飽和結合を有する化合物」とは、一分子中にエチレン性不飽和結合を2つ以上有する化合物を意味する。

10

【0036】

エチレン性不飽和結合を有する化合物は、(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、例えば、レジストパターンの密着性と柔軟性の観点から、2官能の、エチレン性不飽和結合を有する化合物と、3官能以上の、エチレン性不飽和結合を有する化合物とを含むことが好ましい。エチレン性不飽和結合を有する化合物は、例えば、4官能、5官能、又は6官能の、エチレン性不飽和結合を有する化合物を含んでよい。

【0037】

2官能のエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、例えば、アルキルジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシ-2-プロパノール、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカノールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化(水添)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化(水添)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコキシ化(水添)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0038】

2官能のエチレン性不飽和結合を有する化合物の市販品としては、例えばNKエステル(登録商標)A-HD-N、同A-NOD-N、同A-DOD-N、同A-NPG、同701A、同A-200、同A-400、同A-600、同A-1000、同APG-200、同APG-400、同APG-700、同A-PTMG65、同A-DCP、同ABE-300、同A-BPE-4、同A-BPE-10、同A-BPE-20、同HD-N、同NOD-N、同DOD-N、同NPG、同701、同2G、同3G、同4G、同9G、同14G、同23G、同9PG、同DCP、同BPE-80N、同BPE-100、同BPE-200、同BPE-500、同BPE-900、同BPE-1300N、NKオリゴ(登録商標)UA-4200、同UA-160TM、同UA-290TM、同UA-W2A、同UA-4400、同UA-122P、同U-200PA(以上、新中村化学工業(株)製)、ライトアクリレート(登録商標)3EG-A、同4EG-A、同9EG-A、同14EG-A、同PTMGA-250、同NP-A、同MPD-A、同1.6HX-A、同1.9ND-A、同DCP-A、同BP-4EAL、同BP-4PA、同HPP-A、ライトエステルG-201P(以上、共栄社化学(株)製)、ファンクリル(登録商標)FA-124AS、同FA-023M、同FA-121M、同FA-124M、同FA-125M、同FA-129AS、同FA-137M、同FA-220M、同FA-222A、同FA-240A、同FA-240M、同FA-320M、同FA-3218M、同FA-321A、同FA-321M、同FA-324A、同FA-731A、同FA-P240A、同FA-P270A、同FA-PTG9A、同FA-PTG9M、同FA-PTG28A、同FA-PTG49A(以上、昭和電工マテリアルズ(株)製)、DPGDA、HDDA、TPGDA、EBECRYL 145、EBECRYL 150、PEG400DA、EBECRYL 11、IRR 214-K、EBECRYL 130、EBECRYL PEG200DMA(以上、ダイセル・オルネクス(株)製)、SR212、SR213、SR230、SR238F、SR259、SR268、SR272、

30

40

50

SR306H、SR344、SR349、SR508、CD560、CD561、CD564、SR601、SR602、SR610、SR833S、SR9003、SR9045、SR9209、SR205、SR206、SR209、SR210、SR214、SR231、SR239、SR248、SR252、SR297、SR348、SR480、CD540、CD541、CD542、SR603、SR644、SR9036（以上、アルケマ（株）製）、KAYARAD（登録商標）NPGDA、同PEG400DA、同FM-400、同R-167、同HX-220、同HX-620、同R-551、同R-712、同R-604、同R-684（以上、日本化薬（株）製）等が挙げられる。

【0039】

3官能以上の、エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（トリ/テトラ）（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパン（テトラ/ペンタ/ヘキサ）（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトール（テトラ/ペンタ/ヘキサ）（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0040】

また、3官能以上のエチレン不飽和結合を有する化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンのアルキレンオキシド変性トリ（メタ）アクリレート、グリセリンのアルキレンオキシド変性トリ（メタ）アクリレート、アルキレンオキシド変性イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、アルキレンオキシド変性ペンタエリスリトール（トリ/テトラ）（メタ）アクリレート、アルキレンオキシド変性ジトリメチロールプロパン（テトラ/ペンタ/ヘキサ）（メタ）アクリレート、アルキレンオキシド変性ジペンタエリスリトール（テトラ/ペンタ/ヘキサ）（メタ）アクリレート等も挙げられる。

【0041】

3官能以上の、エチレン性不飽和結合を有する化合物の市販品としては、例えば、NKエステル（登録商標）A-TMPT、同A-TMPT-9EO、同AT-20E、同A-GLY-3E、同A-GLY-9E、同A-GLY-20E、同A-9300、同A-9200YN、同A-TMM-3、同A-TMM-3L、同A-TMM-3LM-N、同A-TMMT、同ATM-35E、同AD-TMP、同A-DPH、同A-9550、同A-DPH-12E、同TPOA-50、NKオリゴ（登録商標）UA-7100、同UA-1100H、同U-6LPA、同UA-33H、同U-10HA、同U-10PA、同U-15HA（以上新中村化学工業（株）製）、ライトアクリレート（登録商標）TMP-A、cPE-3A、同PE-4A、同DPE-6A（以上共栄社化学（株）製）、FA-731A（昭和電工マテリアルズ（株）製）、TMPTA、EBECRYL 160S、OTA 480、PETIA、PETRA、EBECRYL 40、PETA、EBECRYL 140、EBECRYL 1140、EBECRYL 1142、DPHA、EBECRYL 895、EBECRYL 896、EBECRYL TMPTMA（以上ダイセル・オルネクス（株）製）、SR351S、SR368、SR415、SR444、SR454、SR492、SR499、CD501、SR502、SR9020、D9021、SR9035、SR295、SR355、SR399、SR494、SR9041（以上アルケマ（株）製）、KAYARAD（登録商標）GPO-303、同TMPTA、同THE-330、同TPA-330、同PET-30、同T-1420（T）、同RPP-1040、同DPHA、同DPEA-12、同D-310、同DPCA-20（以上日本化薬（株）製）等が挙げられる。

【0042】

感光性樹脂組成物の全固形分質量に対する（B）エチレン性不飽和結合を有する化合物の割合は、感度、タック性、追従性の観点から30質量%以上が好ましく、35質量%以上が好ましい。また、耐エッジフューズ性、タック性、解像性の観点から50質量%以下が好ましく、45質量%以下が好ましく、42質量%以下が好ましい。

【0043】

10

20

30

40

50

また、耐エッジフューズ性、タック性、解像性の観点から、感光性樹脂組成物中に含まれる(A)アルカリ可溶性高分子の固形分量に対する(B)エチレン性不飽和結合を有する化合物固形分量の値(即ち、(B)エチレン性不飽和結合を有する化合物固形分量/(A)アルカリ可溶性高分子の固形分量の値)は、1.4以下が好ましく、1.3以下が好ましく、1.2以下が好ましく、1.1以下が好ましい。下限は0.7以上が好ましく、0.8以上が好ましく、0.9以上が好ましく、1.0以上が好ましい。

【0044】

本実施形態の感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物の固形分100gあたりのエチレン性不飽和結合の数が0.1モル~0.3モルとすることが好ましい。0.1モル以上とすることで、現像後の水洗工程において、硬化したレジストパターンから感光性樹脂成分が溶出し、水洗工程を汚染することを防ぐことができる。0.3モル以下とすることで、現像後の水洗工程において、硬化したレジストパターンが欠けて脱落し、水洗工程を汚染することを防ぐことができる。

10

【0045】

感光性樹脂組成物の固形分100gあたりのエチレン性不飽和結合の数は、好ましくは0.1モル以上であり、より好ましくは0.11モル以上であり、より好ましくは0.12モル以上であり、より好ましくは0.13モル以上である。また、好ましくは0.3モル以下であり、好ましくは0.28モル以下であり、好ましくは0.25モル以下であり、好ましくは0.22モル以下であり、好ましくは0.20モル以下であり、好ましくは0.18モル以下であり、好ましくは0.15モル以下である。

20

より好ましくは0.1モル以上~0.25モル以下であり、更に好ましくは0.1モル~0.2モルであり、より更に好ましくは0.11モル以上~0.2モル以下であり、極めて好ましくは0.11モル以上~0.15モル以下である。

【0046】

(C)成分：光重合開始剤

本実施形態において、(C)成分は、特に制限されず使用できるが、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物であることが好ましい。

【0047】

ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、例えば、ロフィン二量体、すなわち、2,4,5-トリアリアルイミダゾールの二量体があげられる。

30

【0048】

ロフィン二量体、すなわち、2,4,5-トリアリアルイミダゾールの二量体としては、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルピイミダゾール(別名：2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ピイミダゾール)、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ビス-(m-メトキシフェニル)ピイミダゾール、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルピイミダゾール、2,2',5-トリス-(o-クロロフェニル)-4-(3,4-ジメトキシフェニル)-4',5'-ジフェニルピイミダゾール、2,4-ビス-(o-クロロフェニル)-5-(3,4-ジメトキシフェニル)-ジフェニルピイミダゾール、2,4,5-トリス-(o-クロロフェニル)-ジフェニルピイミダゾール、2-(o-クロロフェニル)-ビス-4,5-(3,4-ジメトキシフェニル)-ピイミダゾール、2,2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ピイミダゾール、2,2'-ビス-(2,3-ジフルオロメチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ピイミダゾール、2,2'-ビス-(2,4-ジフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ピイミダゾール、2,2'-ビス-(2,5-ジフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ピイミダゾール、2,2'-ビス-(2,6-ジフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ピイミダゾール、2,2'-ビス-(2,3,4-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ピイミダゾール、2,2'-ビス-(2,3,5-トリフルオ

40

50

ロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 3, 6 - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 4, 5 - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 4, 6 - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、及び2, 2' - ビス - (2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール等が挙げられる。

【0049】

高感度、解像性及び密着性の観点から、(C)成分として、ロフィン二量体を含むことが好ましく、なかでも、2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体が好ましい。この場合、感光性樹脂組成物中の(C)成分(例えば、ロフィン二量体)の含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分に対し、0.1 ~ 15質量%が好ましく、0.5 ~ 10質量%がより好ましい。

【0050】

その他、光重合開始剤として更に、N - アリール - アミノ酸化合物、キノン化合物、芳香族ケトン化合物、アントラセン誘導体、アセトフェノン化合物、アシルフォスフィンオキサイド化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、ジアルキルケタール化合物、チオキサントン化合物、ジアルキルアミノ安息香酸エステル化合物、オキシムエステル化合物、アクリジン化合物、ピラゾリン誘導体、N - アリールアミノ酸のエステル化合物、及びハロゲン化合物からなる群の少なくとも一つを含んでいることが好ましい。その他光重合開始剤としては、アントラセン誘導体を有することが更に好ましい。

【0051】

N - アリール - アミノ酸化合物としては、例えば、N - フェニルグリシン、N - メチル - N - フェニルグリシン、N - エチル - N - フェニルグリシン等が挙げられる。なかでも、N - フェニルグリシンは、増感効果が高いため好ましい。

【0052】

キノン化合物としては、例えば、2 - エチルアントラキノン、オクタエチルアントラキノン、1, 2 - ベンズアントラキノン、2, 3 - ベンズアントラキノン、2 - フェニルアントラキノン、2, 3 - ジフェニルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - クロロアントラキノン、2 - メチルアントラキノン、1, 4 - ナフトキノン、9, 10 - フェナントラキノン、2 - メチル - 1, 4 - ナフトキノン、2, 3 - ジメチルアントラキノン、3 - クロロ - 2 - メチルアントラキノン等が挙げられる。

【0053】

芳香族ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン化合物があげられる。ベンゾフェノン化合物としては、例えばベンゾフェノン、ミヒラーズケトン[4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、4 - メトキシ - 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。芳香族ケトン化合物としては、増感効果及び密着性の観点から、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンも挙げられる。

【0054】

本明細書では、用語「アントラセン誘導体」は、アントラセン及びそれから誘導される化合物の両方を含むものである。アントラセン誘導体としては、例えば、アントラセン、9, 10 - ジアルコキシアントラセン、9, 10 - ジメトキシアントラセン、9, 10 - ジエトキシアントラセン、9, 10 - ジブトキシアントラセン、9, 10 - ジフェニルアントラセン、2 - エチルアントラキノン、オクタエチルアントラキノン、1, 2 - ベンズアントラキノン、2, 3 - ベンズアントラキノン、2 - フェニルアントラキノン、2, 3 - ジフェニルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン等が挙げられる。増感効果及び

密着性の観点からは、9, 10 - ジブトキシアントラセン、9, 10 - ジフェニルアントラセンが好ましく、特に、9, 10 - ジフェニルアントラセンが好ましい。

【0055】

アセトフェノン化合物としては、例えば、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - ドデシルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル(2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル)ケトン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - プタノン - 1、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノ - プロパノン - 1等が挙げられる。アセトフェノン化合物の市販品としては、例えば、イルガキュアシリーズ(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製: イルガキュア - 907、イルガキュア - 369、及びイルガキュア - 379等)が挙げられる。

10

【0056】

アシルフォスフィンオキサイド化合物としては、例えば、2, 4, 6 - トリメチルベンジルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フォスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチル - ペンチルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。アシルフォスフィンオキサイド化合物の市販品としては、例えば、ルシリンTPO(BASF社製)、及びイルガキュア - 819(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)が挙げられる。

20

【0057】

ベンゾイン化合物及びベンゾインエーテル化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等が挙げられる。

ジアルキルケタール化合物としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。

チオキサントン化合物としては、例えば、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン、2 - クロルチオキサントン等が挙げられる。

ジアルキルアミノ安息香酸エステル化合物としては、例えば、ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジエチルアミノ安息香酸エチル、エチル - p - ジメチルアミノベンゾエート、2 - エチルヘキシル - 4 - (ジメチルアミノ)ベンゾエート等が挙げられる。

30

【0058】

オキシムエステル化合物としては、例えば、1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - O - ベンゾイルオキシム、1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (O - エトキシカルボニル)オキシム等が挙げられる。オキシムエステル化合物の市販品としては、例えば、CGI - 325、イルガキュア - OXE01、及びイルガキュア - OXE02(いずれもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)が挙げられる。

【0059】

アクリジン化合物としては、感度、解像性、入手性等の点で、1, 7 - ビス(9, 9' - アクリジニル)ヘプタン又は9 - フェニルアクリジンが好ましい。

40

【0060】

ピラゾリン誘導体としては、密着性及びレジストパターンの矩形性の観点から、1 - フェニル - 3 - (4 - tert - ブチル - スチリル) - 5 - (4 - tert - ブチル - フェニル) - ピラゾリン、1 - フェニル - 3 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - tert - ブチル - フェニル) - ピラゾリン及び1 - フェニル - 3 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - tert - オクチル - フェニル) - ピラゾリン、1 - フェニル - 3 - (4 - メトキシスチリル) - 5 - (4 - メトキシフェニル) - ピラゾリンが好ましい。

【0061】

N - アリールアミノ酸のエステル化合物としては、例えば、N - フェニルグリシンのメチルエステル、N - フェニルグリシンのエチルエステル、N - フェニルグリシンのn - プ

50

ロピルエステル、N - フェニルグリシンのイソプロピルエステル、N - フェニルグリシンの1 - ブチルエステル、N - フェニルグリシンの2 - ブチルエステル、N - フェニルグリシンのtertブチルエステル、N - フェニルグリシンのペンチルエステル、N - フェニルグリシンのヘキシルエステル、N - フェニルグリシンのペンチルエステル、N - フェニルグリシンのオクチルエステル等が挙げられる。

【0062】

ハロゲン化合物としては、例えば、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンジル、臭化メチレン、トリブロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、クロル化トリアジン化合物、ジアリルヨードニウム化合物等が挙げられる。なかでも、トリブロモメチルフェニルスルホンが好ましい。

10

【0063】

感光性樹脂組成物における(C)成分とその他光重合開始剤を足した含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分に対し、0.01~20質量%が好ましく、0.5~10質量%がより好ましい。(C)成分とその他光重合開始剤の含有量を上記範囲内に調整することにより、十分な感度を得られ易くなるため、感光性樹脂層の底部にまで十分に光を透過させ易くなり、ひいては、高解像を実現し易くなる。

【0064】

(D)成分

20

本実施形態において、感光性樹脂層は、(d1)トリアゾール骨格と、(d2)長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格と、を有する(D)成分を含む。

【0065】

本明細書において、(d2)長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格とは、炭素数が9以上のアルキルアミン又はアルキルアルキレンジアミンのことをいう。上記アルキルアミン又はアルキルアルキレンジアミンは、炭素数が10以上であることが好ましく、12以上であることがより好ましく、14以上であることが更に好ましく、16以上であることが特に好ましい。また、炭素数が30以下であることが好ましく、25以下であることがより好ましく、20以下であることが更に好ましい。

【0066】

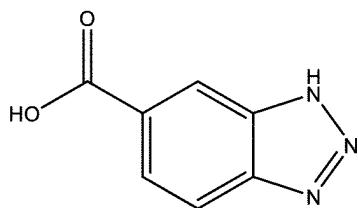
30

ここで、(D)成分は、(d1)トリアゾール骨格と、(d2)長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格とを1つの分子内に有する化合物であってもよいし、(d1)トリアゾール骨格を有する化合物と、(d2)長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格を有する化合物との混合物であってもよい。

【0067】

(d1)トリアゾール骨格を有する化合物としては、例えば、ベンゾトリアゾールがあげられる。ベンゾトリアゾールとしては、下記式(1)：

【化1】



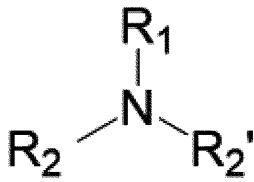
40

で表されるカルボキシベンゾトリアゾールが好ましい。カルボキシ基を有するベンゾトリアゾールを用いることで、ゲル化抑制性能が良好な感光性樹脂組成物の調合液を得易くなる。カルボキシ基とトリアゾール部位が、金属不純物と相互作用することにより、重合反応を抑制するためと考えられる。

【0068】

50

(d 2) 長鎖アルキルアミン骨格を有する化合物としては、例えば、下記一般式 (2) :
【化 2】



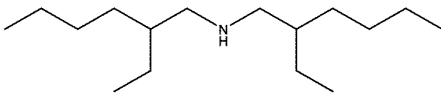
(2)

(式中、 R_1 は、水素原子または、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表し、 R_2 , R_2' は、各々独立に、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表す。ただし、 R_2 , R_2' の炭素数の合計が 9 以上である。)

で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

このような長鎖アルキルアミン骨格を有する化合物として、具体的には、例えば、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ (2 - エチルヘキシル) アミンなどのジアルキルアミンがあげられる。ジアルキルアミンとしては、下記式 (2 a) :



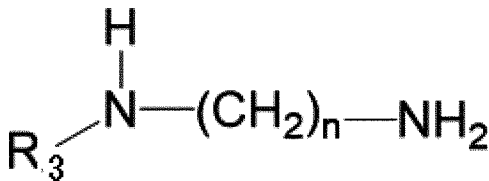
(2 a)

で表されるジ (2 - エチルヘキシル) アミンが特に好ましい。

【 0 0 7 0 】

また、(d 2) 長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格を有する化合物としては、例えば、下記一般式 (3) :

【化 4】



(3)

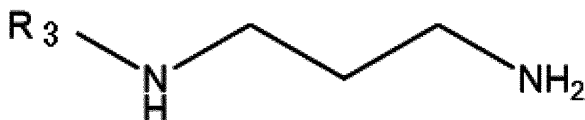
(式中、 R_3 は、炭素数 9 以上の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を表す。また、 n は 1 以上の整数である。)

で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

このような長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格を有する化合物として、具体的には、例えば、下記式 (3 a) :

【化 5】



(3 a)

10

20

30

40

50

(式中、 R_3 は、牛脂アルキル基を表す。牛脂アルキル基とは主に炭素数16～18の飽和又は不飽和の直鎖脂肪族炭化水素を表す。)

で表される牛脂アルキルプロピレンジアミン化合物が挙げられる。

上記式(3a)のような化合物として、市販品で利用可能なものとしては、ニッサンアミンDT(日油株式会社製)などがあげられる。

【0072】

このような長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン化合物を用いることでゲル化抑制性能が良好な感光性樹脂組成物の調合液を得易くなる。このようなアミン化合物は調合液中の金属不純物と相互作用し、長鎖アルキル基が高い立体障害を有することで重合反応を抑制することができるため、ゲル化を抑制できると考えられる。

10

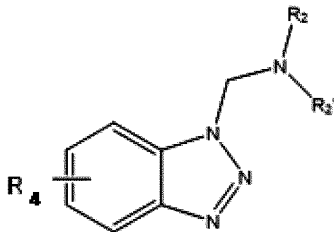
【0073】

(D)成分が、(d1)トリアゾール骨格と、(d2)長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格とを1つの分子内に有する化合物である場合、当該化合物は、上述した化合物に由来する、(d1)トリアゾール骨格と、(d2)長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルキレンジアミン骨格とを1つの分子内に有する化合物である。

【0074】

このような化合物としては、例えば、下記一般式(4)：

【化6】



(4)

20

(式中、 R_4 は、水素原子、または置換基を有していてもよい炭素数1以上の有機基を表す。)

で表わされる化合物が挙げられる。このような化合物を有することで、金属不純物と相互作用し、不純物由来の重合反応を抑制することができると考えられる。

30

【0075】

R_4 で表わされる炭素数1以上の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、カルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基が好ましく、カルボキシル基が特に好ましい。カルボキシル基を有することで、現像性が向上し、解像性が良好なレジストパターンを形成することができる。

【0076】

一般式(4)中、 R_2 、 R_2' は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。ただし、 R_2 、 R_2' の炭素数の合計が9以上である。炭素数の合計が9以上であることで、金属不純物とトリアゾール化合物が形成する錯体の立体障害が増大し、不飽和結合を有する化合物との相互作用が低下することでゲル化を抑制できると考えられる。

40

【0077】

置換基を有していてもよいアルキル基としては、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基などがあげられる。中でも、炭素数8以上のアルキル基や分岐構造を有する、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基であることが好ましく、2-エチルヘキシル基であることが特に好ましい。炭素数8以上のアルキル基や分岐構造を有すると立体障害がより増大するため、ゲル化を抑制できると考えられる。

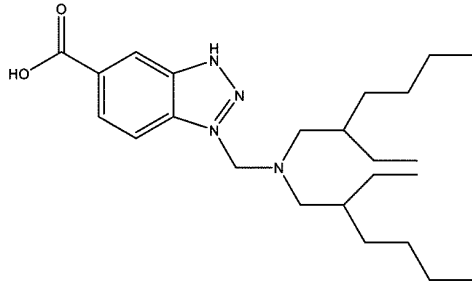
【0078】

このような化合物として、具体的には、1-(N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル)-1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-(N,N-ビス(2-エチルヘキ

50

シル)アミノメチル)-1,2,3-トリルトリアゾール、1-(N,N-ビス-2-ヒドロキシエチル)アミノメチル)-1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-(N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル)-5-カルボキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール等があげられる。なかでも下記式(4a)：

【化7】



(4a)

で表される1-(N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル)-5-カルボキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾールが好ましい。

【0079】

感光性樹脂組成物における(D)成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分に対し、0.01~2.0質量%が好ましく、0.01~1質量%がより好ましく、0.01~0.1質量%が更に好ましい。0.01~0.05質量%が特に好ましい。(D)成分の含有量を上記範囲内に調整することにより、十分なゲル化抑制性能を実現するとともに、高解像性・高密着性を実現し易くなる。

【0080】

他の成分

感光性樹脂組成物は、所望により、酸化防止剤、安定化剤、ベース染料、増感剤、可塑剤、ヒンダードアミン等を含むことができる。

【0081】

ベース染料としては、例えば、ベーシックグリーン1[CAS番号(以下、同じ):633-03-4](例えば、Aizen Diamond Green GH、商品名、保土谷化学工業製)、フクシン[632-99-5]、メチルバイオレット[603-47-4]、メチルグリーン[82-94-0]、ピクトリアブルーB[2580-56-5]、ベーシックブルー7[2390-60-5](例えば、Aizen Victoria Pure Blue BOH、商品名、保土谷化学工業製)、ローダミンB[81-88-9]、ローダミン6G[989-38-8]、ベーシックイエロー2[2465-27-2]等が挙げられる。なかでも、着色性、色相安定性、及び露光コントラストを向上させる観点から、ベーシックグリーン1が好ましい。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用可能である。

【0082】

感光性樹脂組成物におけるベース染料の含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分に対し、好ましくは0.001~3質量%であり、より好ましくは0.01~2質量%であり、更に好ましくは0.04~1質量%である。ベース染料の含有量は、良好な着色性を得る観点から、上記の下限値以上であることが好ましく、他方、感光性樹脂層の感度を維持する観点から、上記の上限値以下であることが好ましい。

【0083】

酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト(例えば、ADEKA製、商品名:TPP)、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(例えば、ADEKA製、商品名2112)、トリス(モノニルフェニル)ホスファイト(例えばADEKA製、商品名:1178)、ビス(モノニルフェニル)-ジニルフェニルホスファイト(例えば、ADEKA製、商品名:329K)等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用可能である。

【 0 0 8 4 】

感光性樹脂組成物における酸化防止剤の含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分に対し、好ましくは0.01～0.8質量%であり、より好ましくは0.01～0.3質量%である。酸化防止剤の含有量は、レジストパターンの色相安定性を良好に発現させ、かつ、感光性樹脂層の感度を向上させる観点から、上記の下限値以上であることが好ましい。他方、レジストパターンの発色性を抑えながら色相安定性を良好に発現させ、かつ、密着性を向上させる観点から、上記の上限値以下であることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

安定化剤は、感光性樹脂組成物の熱安定性及びノ又は保存安定性を向上させる観点で用いることができる。安定化剤としては、例えば、ラジカル重合禁止剤と、グリシジル基を有するアルキレンオキシド化合物と、の少なくとも一方が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用可能である。

10

【 0 0 8 6 】

ラジカル重合禁止剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩(例えば、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンが3モル付加したアルミニウム塩など)、ジフェニルニトロソアミン等が挙げられる。なかでも、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、又はニトロソフェニルヒドロキシルアミンが3モル付加したアルミニウム塩が好ましい。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用可能である。

20

【 0 0 8 7 】

グリシジル基を有するアルキレンオキシド化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(例えば、共栄社化学(株)製エポライト1500NP)、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテル(例えば、共栄社化学(株)製エポライト400E)、ビスフェノールA-プロピレンオキシド2モル付加物ジグリシジルエーテル(例えば、共栄社化学(株)製エポライト3002)、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(例えば、共栄社化学(株)製エポライト1600)等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用可能である。

30

【 0 0 8 8 】

感光性樹脂組成物における、ラジカル重合禁止剤と、グリシジル基を有するアルキレンオキシド化合物と、の合計含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分に対し、好ましくは0.001～3質量%であり、より好ましくは0.05～1質量%である。合計含有量は、感光性樹脂組成物に良好な保存安定性を付与する観点から、上記の下限値以上であることが好ましく、他方、感光性樹脂層の感度を維持する観点から、上記の上限値以下であることが好ましい。

【 0 0 8 9 】

本実施形態では、光照射により発色する発色系染料を、感光性樹脂層に含有させてもよい。発色系染料としては、例えば、ロイコ染料とハロゲン化合物の組み合わせが知られている。ロイコ染料としては、例えば、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコクリスタルバイオレット]、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコマラカイトグリーン]等が挙げられる。ハロゲン化合物としては、例えば、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン等が挙げられる。

40

50

【0090】

本実施形態では、必要に応じて、可塑剤等の添加剤を感光性樹脂層に含有させてもよい。添加剤としては、例えば、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、*o*-トルエンスルホン酸アミド、*p*-トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリブチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ-*n*-プロピル、アセチルクエン酸トリ-*n*-ブチル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル等が挙げられる。

【0091】

本実施形態では、必要に応じてヒンダードアミン化合物を感光性樹脂層に含有させてもよい。ヒンダードアミン化合物としては、例えば2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ヒドロキシピペリジン、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-1-オキシピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジルメタクリレート、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジルメタクリレート等が挙げられる。

10

【0092】

上記のヒンダードアミン化合物を含むことで、レジストパターンの過剰な架橋反応が抑制され、剥離液に対する拡散性が向上することで、剥離性が良好なレジストパターンを形成することができる。

20

【0093】

架橋反応後の硬化膜の柔軟性が向上し、剥離性が向上するため、ヒンダードアミン化合物が単官能重合性基を有することが好ましく、2,2,6,6-テトラメチルピペリジルメタクリレート、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジルメタクリレートが特に好ましい。

【0094】

ヒンダードアミン化合物の、感光性樹脂組成物の全固形分質量に対する割合は、0.001~10質量%であることが好ましい。この割合は、剥離性が非常に優れる観点で0.001質量%以上であることが好ましく、0.005質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることが更に好ましく、0.3質量%以上であることが特に好ましい。一方で、この割合は、解像性の向上の点で、5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましい。

30

【0095】

上記ヒンダードアミン化合物は、(A)アルカリ可溶性高分子に繰り返し単位として用いられてもよい。

【0096】

感光性樹脂層の厚みは、好ましくは、3~100 μ mであり、より好ましい上限は50 μ mである。感光性樹脂層の厚みが3 μ mに近づくほど、解像性は向上し、100 μ mに近づくほど、膜強度が向上するので、用途に応じて適宜選択することができる。

40

【0097】

<保護フィルム>

本実施形態の感光性エレメントは、支持フィルムと、感光性樹脂層以外に、保護フィルムを備えてよい。

保護フィルムは、感光性樹脂層における、支持フィルムとは反対側に積層され、カバーとして機能する。

【0098】

感光性樹脂層と支持フィルムとの密着力よりも、感光性樹脂層と保護フィルムとの密着力の方が充分小さいため、保護フィルムは、感光性樹脂層から容易に剥離できる。例えば

50

、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、延伸ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム等が保護フィルムとして好ましく使用できる。

また、保護フィルムの表面に離型層が設けられていてもよい。

【0099】

保護フィルムの膜厚は10～100 μmが好ましく、10～50 μmがより好ましい。保護フィルムとしては、例えば、アルファン（登録商標）EM-501、同E-200、同E-201F、同FG-201、同MA-411（以上王子エフテックス（株）製）、トレファン（登録商標）KW37、同2578、同2548、同2500、同YM17S、セラピール（登録商標）PJ271、同PJ111、同HP2、同PJ101、同WZ、同MDA、同MFA、同TK07、同BKE、同BX8A、同SY（以上東レ（株）製）、GF-18、GF-818、GF-858（以上タマポリ（株）製）などを挙げる事ができる。

10

【0100】

[感光性エレメントの作製方法]

感光性エレメントは、支持フィルムに、感光性樹脂層と、必要により保護フィルムと、を順次積層することで作製することができる。作製方法は、例えば、

感光性樹脂組成物を、これらを溶解する溶媒と混ぜ合わせることで、感光性樹脂組成物調合液（塗工液）を得る工程、

塗工液を、パーコーター又はロールコーターを用いて支持フィルムに塗布し、そして乾燥させることで、支持フィルム上に感光性樹脂層を形成する工程、

20

必要により、感光性樹脂層に保護フィルムをラミネートする工程、

を有することができる。

【0101】

[感光性エレメントロール]

上記で説明された感光性エレメントは、長尺状の感光性エレメントが、巻芯に巻き取られてロール状の感光性エレメントロールとして使用されてもよい。

【0102】

[レジストパターンの形成方法]

本実施形態の感光性エレメントを用いる、レジストパターンの形成方法は、以下の工程：

感光性エレメントを基板に積層する積層工程；

30

感光性エレメントの感光性樹脂層を露光する露光工程；及び

感光性樹脂層の未露光部を現像除去する現像工程；

を、好ましくはこの順に、含む。

【0103】

積層工程では、具体的には、感光性エレメントから保護フィルムを剥離した後、ラミネーターで感光性樹脂層を支持体（例えば、基板）表面に加熱圧着し、1回又は複数回ラミネートする。基板の材料としては、例えば、銅、ステンレス鋼（SUS）、ガラス、酸化インジウムスズ（ITO）等が挙げられる。ラミネート時の加熱温度は一般に40～160である。加熱圧着は、ロールを備えたラミネーターを使用するか、又は基板と感光性樹脂層との積層物を数回繰り返してロールに通すことにより行なうことができる。加熱圧着は、所望により、減圧環境下で行うことができる。

40

【0104】

露光工程では、露光機を用いて感光性樹脂層を活性光に露光する。露光は、所望により、支持体を剥離した後に行うことができる。フォトマスクを通して露光する場合には、露光量は、光源照度及び露光時間により決定され、光量計を用いて測定してもよい。露光工程では、ダイレクトイメージング露光を行なってもよい。ダイレクトイメージング露光においては、フォトマスクを使用せず基板上に直接描画装置によって露光する。光源としては、波長350～410 nmの半導体レーザー又は超高圧水銀灯が用いられる。描画パターンがコンピュータによって制御される場合、露光量は、露光光源の照度及び基板の移動速度によって決定される。

50

【 0 1 0 5 】

露光工程で使用する光照射方法は、投影露光法、プロキシミティー露光法、コンタクト露光法、ダイレクトイメージング露光法、電子線直描法から選択される少なくとも1種類の方法であることが好ましく、投影露光方法またはダイレクトイメージング露光法により行うことがより好ましい。

【 0 1 0 6 】

露光工程と現像工程の間に、加熱工程を設けてもよい。加熱温度は、好ましくは約30～約200、より好ましくは30～150、更に好ましくは35～120である。この加熱工程を実施することにより、解像性、密着性の向上が可能となる。加熱には、熱風、赤外線、又は遠赤外線の方式の加熱炉、恒温槽、ホットプレート、熱風乾燥機、赤外線乾燥機、ホットロールなどを用いることができる。

10

【 0 1 0 7 】

露光工程から加熱工程までの経過時間、より厳密には露光を停止した時点から加熱を開始する時点までの経過時間は、10～600秒が好ましく、より好ましくは20～300秒である。加熱を開始してから加熱を停止する時点までの経過時間は、好ましくは1～120秒が好ましく、より好ましくは5～60秒である。

【 0 1 0 8 】

現像工程では、露光後の感光性樹脂層における未露光部又は露光部を、現像装置を用いて現像液により除去する。露光後、感光性樹脂層上に支持フィルムがある場合には、これを除く。続いてアルカリ水溶液から成る現像液を用いて、未露光部又は露光部を現像除去し、レジスト画像を得る。

20

【 0 1 0 9 】

アルカリ水溶液としては、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、水酸化テトラメチルアンモニウム等の水溶液が好ましい。アルカリ水溶液は、感光性樹脂層の特性に合わせて選択されるが、0.2～2質量%の濃度の Na_2CO_3 水溶液が一般的に使用される。アルカリ水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶媒等を添加してもよい。現像工程における現像液の温度は、20～40の範囲内で一定に保たれることが好ましい。

【 0 1 1 0 】

現像工程では、現像後にレジストパターンに含まれる現像液を除去するための水洗工程があることが好ましい。水洗水としては、純水、工業用水等の他、感光性樹脂層の特性に合わせて選択されるが、解像性やレジストパターンの形状を向上させるために0.001～1質量%の濃度の MgSO_4 等の多価金属塩を添加してもよい。水洗工程における水洗水の温度は、20～40の範囲内で一定に保たれることが好ましい。

30

【 0 1 1 1 】

上記の工程によってレジストパターンが得られるが、所望により、更に60～300で加熱工程を行うこともできる。この加熱工程を実施することにより、レジストパターンの耐薬品性を向上させることができる。加熱工程には、熱風、赤外線、又は遠赤外線を用いる方式の加熱炉を用いることができる。

【 0 1 1 2 】

導体パターンを得るために、現像工程又は加熱工程後、レジストパターンが形成された基板をエッチング又はめっきする導体パターン形成工程を行なってもよい。

40

【 0 1 1 3 】

導体パターンの製造方法は、例えば、基板として金属板又は金属皮膜絶縁板を用い、上述のレジストパターン形成方法によってレジストパターンを形成した後に、導体パターン形成工程を経ることにより行われる。導体パターン形成工程においては、現像により露出した基板表面(例えば、銅面)に既知のエッチング法又はめっき法を用いて導体パターンを形成する。

【 0 1 1 4 】

更に、上述した導体パターンの製造方法により導体パターンを製造した後に、現像液よ

50

りも強いアルカリ性を有する水溶液を用いて、レジストパターンを基板から剥離する剥離工程を行うことにより、所望の配線パターンを有する配線板（例えば、プリント配線板）を得ることができる。

【0115】

剥離用のアルカリ水溶液（以下、「剥離液」ともいう）については、特に制限されるものではないが、2～5質量%の濃度のNaOH又はKOHの水溶液、もしくは有機アミン系剥離液が一般に用いられる。剥離液には少量の水溶性溶媒を加えてよい。水溶性溶媒としては、例えば、アルコール等が挙げられる。剥離工程における剥離液の温度は、40～70の範囲内であることが好ましい。

【0116】

本実施形態では、感光性エレメントは、プリント配線板の製造；ICチップ搭載用リードフレーム製造；メタルマスク製造等の金属箔精密加工；ボール・グリッド・アレイ（BGA）、チップ・サイズ・パッケージ（CSP）等のパッケージの製造；チップ・オン・フィルム（COF）、テープオートメテッドボンディング（TAB）等のテープ基板の製造；半導体バンプの製造；及びITO電極、アドレス電極、電磁波シールド等のフラットパネルディスプレイの隔壁の製造に利用されることができる。

なお、上述した各パラメータの値については特に断りのない限り、実施例での測定方法に準じて測定される。

【実施例】

【0117】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本実施形態をより具体的に説明する。本実施形態は、以下の実施例のみに限定されない。実施例中の物性は、以下の方法により測定した。

【0118】

<（A）成分の合成>

表に示す単量体を、表に示す配合量（単位は「質量部」である。）でアゾビスイソブチロニトリルと共に混合することで、溶液（a）を調製した。また、メチルセロソルブ、及びトルエンを3：2で混合することで、混合液（x）を調製した。更に、メチルセロソルブ30質量部、及びトルエン20質量部の混合液（x）50質量部と、アゾビスイソブチロニトリル0.5質量部とを混合することで、溶液（b）を調製した。攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート、及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、混合液（x）を300g投入した後、フラスコ内に窒素ガスを吹き込みながら攪拌し、そして80まで昇温させた。フラスコ内の混合液に、滴下速度を一定にして溶液（a）を4時間かけて滴下した。その後、80にて2時間攪拌した。次いで、フラスコ内の溶液に、一定の滴下速度で溶液（b）を10分間かけて滴下した後、フラスコ内の溶液を80にて3時間攪拌した。更に、フラスコ内の溶液を30分間かけて90まで昇温させ、そして90にて2時間保温した。その後、攪拌を止め、室温（25）まで冷却することで、それぞれ、アルカリ可溶高分子A1～A9の溶液を得た。アルカリ可溶高分子A1～A9の溶液の不揮発分（固形分）は、それぞれ50質量%であった。アルカリ可溶高分子A1～A9の重量平均分子量（Mw）を表に示す。

【0119】

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）によって測定し、そして標準ポリスチレンの検量線を用いて換算することにより導出した。GPCの条件は、以下に示すとおりである。

（GPC条件）

ポンプ：日立 L-6000型（株式会社日立製作所製、商品名）

カラム：以下の計3本

Gelpack GL-R420

Gelpack GL-R430

Gelpack GL-R440（以上、日立化成株式会社製、商品名）

溶離液：テトラヒドロフラン

10

20

30

40

50

測定温度：40

流量：2.05 mL / 分

検出器：日立 L-3300型RI（株式会社日立製作所製、商品名）

【0120】

[評価用サンプルの作製]

<感光性樹脂組成物、及び感光性エレメントの作製>

表に示す成分（但し、各成分の数字は、固形分としての配合量（質量部）を示す。）を表に示す配合量で混合し、更に、固形分濃度60%になるまでエタノールを加え、十分に攪拌した。これにより、感光性樹脂組成物を含む調合液を得た（実施例1A～20A、及び比較例1A～8A）。

10

支持フィルムとして、16μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製、QS71）を用いた。該フィルムの表面に、パーコーターを用いて上記調合液を均一に塗布し、そして、95の乾燥機中で2分30秒乾燥することで、膜厚25μmの感光性樹脂層を形成した。これにより、感光性樹脂エレメントを得た（実施例1～10、及び比較例1～8）。

次いで、感光性樹脂層における、ポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない側の表面に、保護層として19μmポリエチレンフィルム（保護フィルム）を張り合わせた。

【0121】

<基板整面>

20

18μm圧延銅箔を積層した0.4mm厚の銅張積層板を用意した。そして、この基板の表面を、10質量% H₂SO₄水溶液で洗浄した。

【0122】

<ラミネート>

感光性エレメントのポリエチレンフィルム（保護フィルム）を剥がしながら、上記手法で整面した後に50に予熱した銅張積層板に、ホットロールラミネーター（旭化成（株）社製、AL-700）により、感光性エレメントをロール温度105でラミネートした。これにより、評価用基板を得た。エア圧は0.35MPaとし、ラミネート速度は1.5m/minとした。

【0123】

30

<露光>

ラミネート後2時間経過した評価用基板に、所定のダイレクトイメージング（DI）露光用の描画パターンを用いて、直接描画露光機（（株）オーク製作所製FDi-3）により露光した。

【0124】

<加熱>

露光後1分経過した評価用基板を、60に設定した送風定温恒温器（ヤマト科学（株）製、DKM600）により30秒間加熱した。

【0125】

<現像>

40

ポリエチレンテレフタレートフィルム（支持フィルム）を剥離した後、アルカリ現像機（（株）フジ機工製、ドライフィルム用現像機）を用い、30の1質量% Na₂CO₃水溶液を所定時間に亘ってスプレーした（現像スプレー）。現像スプレーの時間は最短現像時間の2倍の時間とし、また、現像後にも更に水洗スプレーを行い、そして、その水洗スプレーの時間は、最短現像時間の2倍の時間とした。このとき、未露光部分の感光性樹脂層が完全に溶解するのに要する、最も短い時間を「最短現像時間」とした。

【0126】

[評価]

<感度>

上記整面・ラミネートを行った評価用基板に、日立41段ステップタブレットを載置し

50

、そして、露光、及び現像を行った。現像後の残存ステップ段数が15段となる露光量(単位: mJ / cm²)により、感度を評価した。露光量が少ないほど感度が高いことを意味する。

【0127】

<密着性>

上記整面・ラミネートを行った評価用基板に、ライン幅(L) / スペース幅(S) (以下、「L/S」と称する場合がある。)がx / 3x (x = 1 ~ 20 (1 μm間隔で変化)) (単位: μm)である描画パターンを用いて、日立41段ステップタブレットの残存段数が17段となるエネルギー量で露光した。その後、上記加熱、及び現像処理を行うことにより、レジストパターンを形成した。このレジストパターンを光学顕微鏡にて観察し、

10

【0128】

<解像性>

L/Sがx/x (x = 1 ~ 20 (1 μm間隔で変化)) (単位: μm)である描画パターンを用いて、日立41段ステップタブレットの残存段数が17段となるエネルギー量で露光した。その後、上記加熱・現像処理を行うことにより、レジストパターンを形成した。このレジストパターンを光学顕微鏡にて観察し、ライン部分(露光部分)が蛇行、及び欠けを生じることなく、そして、スペース部分(未露光部分)に残渣が確認されない(該未露光部分が除去された)、最小のライン幅により解像性を評価した。この値が小さいほど解像性が良好であることを意味する。解像性が12 μm以下であるものを合格とする。

20

【0129】

<ゲル化抑制性能>

前記感光性樹脂組成物を含む調合液25gを、50mlのガラス製褐色スクリーユ瓶(株式会社マルエム製)に投入し蓋をした状態で、50の熱風循環式恒温器(エスペック社製)で、それぞれ25時間、50時間、100時間、及び200時間保管した。保管後の液を目視にて確認し、容器を90°傾け30秒間保持したときに液面の流動が見られたものを可、組成物が固まる等により液面の流動が見られなかったものを不可とした。50時間保管した段階でゲル化が見られなかったものを合格とした。

30

【0130】

【表1】

表1

	(A)成分								
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
メタクリル酸	27	27	27	27	27	27	27	27	27
メタクリル酸メチル			30						
スチレン	50	50	20	30	60	50	50	53	
ベンジルメタクリレート	20	10	10	30		10	10	20	70
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	3	13	13	13	13	13	13		13
アゾビスイソブチロニトリル	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.7	1.2	0.9	0.9
重量平均分子量	35,000	35,000	35,000	35,000	35,000	50,000	20,000	35,000	35,000

40

【0131】

【表 2】

表2

記号	構造
B-1	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均5モルずつのエチレンオキシドを付加したポリエチレングリコールのジメタクリレート
B-2	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均2モルずつのエチレンオキシドを付加したポリエチレングリコールのジメタクリレート
B-3	ペンタエリスリトールに平均15モルのエチレンオキシドを付加したテトラメタクリレート
B-4	(PO)(EO)(PO)変性ジメタクリレート(エチレンオキシド平均6モル及びプロピレンオキシド平均12モル付加物(合計値))
C-1	2-(<i>o</i> -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体
C'-2	9-フェニルアクリジン
C'-3	9,10-ジプトキシアントラセン
C'-4	9,10-ジフェニルアントラセン
C'-5	1-フェニル-3-(4-メトキシステリル)-5-(4-メトキシフェニル)-ピラゾリン
C'-6	4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン
D-1	1-(N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル)-5-カルボキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール
D-2	1-(N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル)-1,2,3-ベンゾトリアゾール
D-3	1-(N,N-ビス(<i>n</i> -オクチル)アミノメチル)-1,2,3-ベンゾトリアゾール
D-4	1-(N,N-ビス(<i>n</i> -ペンチル)アミノメチル)-1,2,3-ベンゾトリアゾール
D-5	1-(N,N-ビス(<i>n</i> -ブチル)アミノメチル)-5-カルボキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール
D-6	カルボキシベンゾトリアゾール
D-7	ジ(2-エチルヘキシル)アミン
D-8	牛脂アルキルトリメチレンジアミン
D-9	ジブチルアミン
D-10	トリメチレンジアミン
D-11	カルボキシベンゾトリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾールの混合物
E-1	ダイヤモンドグリーン
E-2	ロイコクリスタルバイオレット
E-3	ニトロソフェニルヒドロキシルアミンが3モル付加したアルミニウム塩
E-4	1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジルメタクリレート

10

20

【 0 1 3 2 】

30

40

50

【表3】

表3

感光性エレメント		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
感光性樹脂組合物		実施例1A	実施例2A	実施例3A	実施例4A	実施例5A	実施例6A	実施例7A	実施例8A	実施例9A	実施例10A
(A)成分	A-1	54									
	A-2		54						54	54	54
	A-3			54							
	A-4				54						
	A-5					54					
	A-6						54				
	A-7							54			
	A-8										
	A-9										
(B)成分	B-1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	B-2	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	B-3	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	B-4	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(C)成分	C-1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	C-2										
(C)成分: その他の光重合開始剤	C-3	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65		0.65	0.65
	C-4								0.65		
	C-5										
	C-6										
	D-1									0.05	
(D)成分	D-2										0.05
	D-3										
	D-4										
	D-5										
	D-6										
	D-7	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
	D-8	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
	D-9										
	D-10										
	D-11	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		
	E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
E-4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
合計	99.42	99.42	99.42	99.42	99.42	99.42	99.42	99.42	99.42	99.4	99.4
最小現像時間(秒)	18	16	15	15	18	18	15	16	16	16	16
感度(mJ/cm ²)	46	45	44	44	42	48	50	45	45	45	45
密着性(μm)	6	6	7	7	7	7	7	6	7	7	7
解像性(μm)	8	9	12	10	9	12	10	9	9	10	10
ゲル化抑制性能	25時間	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
	50時間	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
	100時間	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
	200時間	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可

【0133】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

感光性エレメント		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
感光性樹脂組成物		実施例11A	実施例12A	実施例13A	実施例14A	実施例15A	実施例16A	実施例17A	実施例18A	実施例19A	実施例20A
(A)成分	A-1										
	A-2	54	54	54	27	54	54	54	54	54	54
	A-3										
	A-4										
	A-5										
	A-6										
	A-7				27						
	A-8										
	A-9										
(B)成分	B-1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	B-2	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	B-3	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	B-4	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(C)成分	C-1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	C-2										
(C)成分: その他の光重合開始剤	C-3	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65			0.65	0.65
	C-4										
	C-5							0.2			
	C-6								0.1		
	C-7										
(D)成分	D-1										
	D-2										
	D-3	0.05									
	D-4		0.05								
	D-5										
	D-6			0.05							
	D-7			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
	D-8			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01
	D-9										
	D-10										
	D-11				0.05	0.01	0.005	0.05	0.05	0.05	0.05
E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
E-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
E-4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
合計	99.4	99.4	99.42	99.42	99.38	99.375	98.97	98.87	99.41	99.41	
最小現像時間(秒)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	
感度(mJ/cm ²)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
密着性(μm)	6	6	7	6	6	6	6	6	6	6	
解像性(μm)	9	9	9	10	9	8	10	10	9	9	
ゲル化抑制性能	25時間	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
	50時間	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
	100時間	可	不可	可	可	可	可	可	可	可	可
	200時間	不可	不可	可	可	可	不可	可	可	不可	不可

10

20

30

【 0 1 3 4 】

40

50

【表 5】

表5

感光性エレメント		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
感光性樹脂組成物		比較例1A	比較例2A	比較例3A	比較例4A	比較例5A	比較例6A	比較例7A	比較例8A
(A)成分	A-1								
	A-2			54	54	54	54	54	54
	A-3								
	A-4								
	A-5								
	A-6								
	A-7								
	A-8	54							
	A-9		54						
(B)成分	B-1	20	20	20	20	20	20	20	20
	B-2	7	7	7	7	7	7	7	7
	B-3	6	6	6	6	6	6	6	6
	B-4	6	6	6	6	6	6	6	6
(C)成分	C-1	4.5	4.5		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
(C')成分: その他の光重合開始剤	C'-2			4.5					
	C'-3	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
	C'-4								
	C'-5								
	C'-6								
	(D)成分	D-1							
D-2									
D-3									
D-4									
D-5					0.05				
D-6						0.05	0.05	0.05	
D-7		0.01	0.01	0.01					0.01
D-8		0.01	0.01	0.01					0.01
D-9							0.01		
D-10								0.01	
D-11		0.05	0.05	0.05					
E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
E-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
E-4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
合計	99.42	99.42	99.42	99.4	99.4	99.41	99.41	99.37	
最小現像時間(秒)		23	15	16	16	16	16	16	16
感度(mJ/cm ²)		46	46	40	45	45	45	45	45
密着性(μm)		8	8	8	6	6	6	6	10
解像性(μm)		13	13	15	9	9	9	9	12
ゲル化抑制性能	25時間	可	可	可	可	不可	可	可	可
	50時間	可	可	可	不可	不可	不可	不可	可
	100時間	可	可	可	不可	不可	不可	不可	不可
	200時間	可	可	可	不可	不可	不可	不可	不可

【0135】

表から明らかなように、実施例1～20では、密着性、解像性、ゲル化抑制性能のいずれにおいても良好であった。

【0136】

これに対し、比較例1～8では良好な結果が得られなかった。すなわち、(D)成分として(d2)成分を含まない比較例4～7では、ゲル化抑制性能が不合格であった。他方、(D)成分として(d1)成分を含まない比較例8では、密着性が「不可」であった。また、(A)成分がその構成単位として(a)成分を含まない比較例1、(A)成分がその構成単位として(b)を含まない比較例2、及び(C)成分を含まない比較例3では、

10

20

30

40

50

密着性・解像性が「不可」であった。

【産業上の利用可能性】

【0137】

本発明による感光性樹脂組成物により、本発明による感光性エレメントを得ることができる。かかる感光性エレメントを用いることで、密着性、解像性、ゲル化抑制性能が良好なものとなり、このため、プリント配線板等のレジストパターン形成に用いる感光性エレメントとして広く利用することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
H 0 5 K	3/06 (2006.01)	C 0 8 F	2/44	C
		C 0 8 F	2/44	B
		H 0 5 K	3/06	H

旭化成株式会社内

審査官 川口 真隆

(56)参考文献 特開 2 0 2 0 - 0 7 6 9 4 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4

G 0 3 F 7 / 0 2 7

B 3 2 B 2 7 / 3 0

C 0 8 F 2 5 7 / 0 2

C 0 8 F 2 / 4 4

H 0 5 K 3 / 0 6